

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018691

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-278759  
Filing date: 27 September 2004 (27.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 March 2005 (01.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    9 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 7 8 7 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 7 8 7 5 9 ]

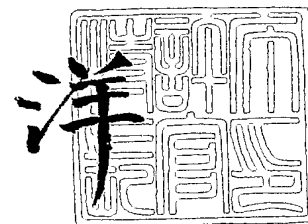
出 願 人            千代田化工建設株式会社  
Applicant(s):

JP/04 / 18691

2 0 0 4 年 1 2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 5 8 8

【書類名】 特許願  
【整理番号】 C1-2004-03  
【提出日】 平成16年 9月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 3/38  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目 1 2 番 1 号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 今川 健一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目 1 2 番 1 号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 南雲 篤郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目 1 2 番 1 号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 松村 哲朗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目 1 2 番 1 号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 皆見 武志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003285  
    【氏名又は名称】 千代田化工建設株式会社  
    【代表者】 関 誠夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100098006  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 皿田 秀夫  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100095463  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 米田 潤三  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-421138  
    【出願日】 平成15年12月18日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066224  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9707816

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

炭素数 1～5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒であって、

該合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、

前記担体は、第 1 の成分と、第 2 の成分と、第 3 の成分とを含み、

前記第 1 の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも 1 種のアルカリ土類金属の酸化物であり、

前記第 2 の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物であり、

前記第 3 の成分は、ジルコニア、またはジルコニアを主成分とする固体電解質性を有する物質であり、

前記第 1 の成分に対する前記第 2 の成分のモル比が 0.02～0.40 であり、前記第 1 の成分に対する前記第 3 の成分のモル比が 0.04～1.5 であることを特徴とする合成ガス製造用触媒。

**【請求項 2】**

前記第 1 の成分がマグネシア (MgO) であるか、あるいはカルシア (CaO) を含有するマグネシアである請求項 1 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 3】**

前記第 2 の成分が、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、およびサマリウム (Sm) のグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物である請求項 1 または請求項 2 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 4】**

前記第 2 の成分が、セリウム (Ce) の酸化物である請求項 3 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 5】**

前記第 3 の成分が、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 6】**

前記第 3 の成分が、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアである請求項 5 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 7】**

前記VIII族金属がロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru) およびイリジウム (Ir) のグループから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 8】**

前記VIII族金属がロジウム (Rh) である請求項 7 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 9】**

前記VIII族金属の担持量が、担体の単位重量に対し 100～50000 重量 ppm である請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 10】**

前記VIII族金属の担持量が、担体の単位表面積に対し  $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル/m<sup>2</sup> である請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 11】**

炭素数 1～5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを、合成ガス製造用触媒に接触させながら、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する方法であって、

該方法に使用される合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、

前記担体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み、

前記第1の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物であり、

前記第2の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物であり、

前記第3の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする固体電解質性を有する物質であり、

前記第1の成分に対する前記第2の成分のモル比が0.02~0.40であり、前記第1の成分に対する前記第3の成分のモル比が0.04~1.5であることを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項12】

原料である炭化水素由来の炭素モル数をCで表わしたとき、原料ガス中の $O_2/C$  (モル比) が0.3~0.6の範囲内にあり、

合成ガス製造用触媒が充填された触媒層の入口のガス温度が100~500℃であり、触媒層の出口のガス温度が600~1200℃であり

触媒層の入口のガス圧力が0.1MPa~10MPaの範囲内に設定されてなる請求項11に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項13】

接触時間 ( $\tau$ ) が、 $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$  (sec) の範囲内に設定されてなる請求項11または請求項12に記載の合成ガスの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば天然ガスのような炭素数1～5の炭化水素ガスと、酸素とを含有する原料ガスから、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

将来の石油代替エネルギー源として、近年天然ガスが注目されている。天然ガスは他の化石燃料と比較して燃焼特性がクリーンであるため、1次エネルギー、2次エネルギー原料として利用が促進されれば、環境保護の面でも極めて有益であるといえる。

【0003】

このような観点から現在、天然ガスを化学的に転換し、メタノール、DME（ジメチルエーテル）、合成石油などを製造する技術の開発が活発に行われている。これらの技術の主流は合成原料となる合成ガスを経由する間接転換法であり、当該合成ガスの製造技術はプロセス全体の経済性に大きなウエイトを占めている。

【0004】

合成ガスの製造技術としては、例えば、（1）水蒸気改質法、（2）ATR（Auto Thermal Reforming）、（3）接触部分酸化法（CPOX: Catalytic Partial Oxidation）などが知られている。

【0005】

水蒸気改質法では、反応そのものが吸熱反応となるために、装置仕様として、加熱炉中に反応管を設置し、改質反応に必要な熱を外部から供給する必要がある。製造規模が大きくなると比例的に装置も大きくなるのでスケールメリットが少なく、大規模な製造には適さないと言える。

【0006】

また、ATRは、原料中の炭化水素の一部をバーナー燃焼させ、引き続き、高温の燃焼ガスを触媒層で改質する方法である。この方法では、バーナーの寿命を維持するために、過剰のスチームを供給しなければならない等、経済的に最適な条件で運転することが困難である。

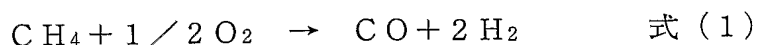
【0007】

接触部分酸化法は、触媒層中で、原料の炭化水素（一般にはメタン）の一部を触媒燃焼させ、生成された高温の燃焼ガスを、さらに、触媒層中で改質する方法であり、研究開発段階の技術であると言える。機構がシンプルで高い熱効率と生産効率が期待できるが、触媒層入口付近に発熱が集中しやすく（いわゆるホットスポットの生成）、高熱による触媒劣化や、反応器の破損に十分対処する必要がある。

【0008】

接触部分酸化法における触媒層入口付近のホットスポットの生成は、合成ガス製造反応がメタンの部分燃焼（約800 kJ/molの発熱）と、これに引き続き起こる燃焼ガスの水蒸気リフォーミング反応（約250 kJ/molの吸熱）、CO<sub>2</sub>リフォーミング反応（約200 kJ/molの吸熱）とからなる2段反応系であり、部分燃焼による発熱量が極めて大きいためである。このような反応系を直接的部分酸化反応、すなわち、下記式（1）で示される直接的な反応系（約30 kJ/molの発熱）で行うことができれば、ホットスポットの生成を回避できるプロセスの構築が可能となる。

【0009】



【0010】

【特許文献1】 WO 97/37929

【特許文献2】 WO 01/36323

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

しかしながら、上記(1)式で示される直接的部分酸化反応を実現させるためには、完全酸化を途中で抑えるという、極めて高い選択性の触媒およびプロセスの開発が求められる。これまでこのような開発の工業的成功例は報告されていない。

**【0012】**

本発明はこのような実状のもとに創案されたものであって、その目的は、酸化を途中で抑えるという上記(1)式で示される直接的部分酸化反応を実現可能とする新規な合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0013】**

このような課題を解決するために、本発明は、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒であって、該合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVI族金属を有し、前記担体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み、前記第1の成分は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、およびバリウム(Ba)のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物であり、前記第2の成分は、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物であり、前記第3の成分は、ジルコニア、またはジルコニアを主成分とする固体電解質性を有する物質であり、前記第1の成分に対する前記第2の成分のモル比が0.02～0.40であり、前記第1の成分に対する前記第3の成分のモル比が0.04～1.5であるように構成される。

**【0014】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第1の成分は、マグネシア(MgO)、あるいはカルシア(CaO)を含有するマグネシアとして構成される。

**【0015】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第2の成分は、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、およびサマリウム(Sm)のグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物として構成される。

**【0016】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第2の成分は、セリウム(Ce)の酸化物として構成される。

**【0017】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第3の成分は、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも1種として構成される。

**【0018】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第3の成分は、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアとして構成される。

**【0019】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属は、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)およびイリジウム(Ir)のグループから選択された少なくとも1種として構成される。

**【0020】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属は、ロジウム(Rh)から構成される。

**【0021】**

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属の担持量は、担体の単位重量に対し100～50000重量ppmとなるように構成される。

【0022】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属の担持量は、担体の単位表面積に対し $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/ $\text{m}^2$ となるように構成される。

【0023】

本発明は、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを、合成ガス製造用触媒に接触させながら、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガスを製造する方法であって、該方法に使用される合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、前記担体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み、前記第1の成分は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、およびバリウム(Ba)のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物であり、前記第2の成分は、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物であり、前記第3の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする固体電解質性を有する物質であり、前記第1の成分に対する前記第2の成分のモル比が0.02～0.40であり、前記第1の成分に対する前記第3の成分のモル比が0.04～1.5であるように構成される。

【0024】

また、本発明の合成ガスを製造する方法の好ましい態様として、原料である炭化水素由来の炭素モル数をCで表わしたとき、原料ガス中のO<sub>2</sub>/C(モル比)が0.3～0.6の範囲内にあり、合成ガス製造用触媒が充填された触媒層の入口のガス温度が100～500℃であり、触媒層の出口のガス温度が600～1200℃であり、触媒層の入口のガス圧力が0.1MPa～10MPaの範囲内に設定されてなるように構成される。

【0025】

また、本発明の合成ガスを製造する方法の好ましい態様として、接触時間( $\tau$ )が、 $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ (sec)の範囲内に設定されてなるように構成される。

【発明の効果】

【0026】

直接的部分酸化反応を実現可能とする新規な合成ガス製造用触媒の提供により、これまで成功例のない天然ガスの接触部分酸化法による合成ガス製造プロセスの構築が可能となる。また、このようなプロセスの実現により、既存の合成ガス製造技術(例えば、水蒸気改質法、ATR)と比べて装置の大幅なコンパクト化が可能となる。熱効率も格段と向上する。特に、GTL向け等の大規模合成ガス製造に適した方法の実現が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明の合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0028】

まず、最初に合成ガス製造用触媒について説明する。

【0029】

合成ガス製造用触媒

本発明の合成ガス製造用触媒は、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒である。

【0030】

本発明における合成ガス製造用触媒は、基材となる担体(キャリアー)と、この担体に担持されたVIII族金属を有し構成されている。

【0031】

本発明における担体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み構成されている。



**【0032】**

担体を構成する第1の成分としては、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物が用いられる。これらの酸化物の中では、特に、マグネシア (MgO)、またはカルシア (CaO) を含有するマグネシアを用いるのが好適である。

**【0033】**

担体を構成する第2の成分としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物が用いられる。より具体的には、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、およびサマリウム (Sm) のグループから選択された少なくとも1種以上の元素の酸化物が用いられる。これらの酸化物の中では、特に、セリウム (Ce) の酸化物を用いるのが好適である。

**【0034】**

担体を構成する第3の成分としては、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも1種が用いられる。これらの中では、特に、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアを用いるのが好適である。

**【0035】**

このような第1の成分、第2の成分、および第3の成分の含有割合は以下のように設定される。すなわち、第1の成分に対する第2の成分のモル比は、0.02~0.40、好ましくは、0.08~0.30、より好ましくは、0.10~0.25となるように設定される。また、第1の成分に対する第3の成分のモル比は、0.04~1.5、好ましくは、0.2~1.0、より好ましくは、0.3~0.6となるように設定される。

**【0036】**

第1の成分に対する第2の成分のモル比が0.02未満となり小さくなり過ぎると、原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる傾向にあり、また、0.40を超えて大きくなり過ぎても、原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる傾向にある。

**【0037】**

第1の成分に対する第3の成分のモル比が0.04未満となり小さくなり過ぎると、水素生成、一酸化炭素生成の選択率が低下するという不都合が生じる傾向にあり、また、1.5を超えて大きくなり過ぎると、原料炭化水素の転化率および水素生成の選択率が低下するという不都合が生じる傾向にある。

**【0038】**

このような3つの成分を含有して構成される担体は、例えば、所定の配合となるように各原料を秤量した後、混合工程、圧縮成形工程、焼成工程を経て製造される。圧縮成形工程においては、必要に応じて原料粉中に樹脂バインダーが混合される。このような担体の比表面積は、0.1~5 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは、0.2~1 m<sup>2</sup>/gとされる。なお、ここで言う比表面積は、窒素の吸着量から測定されるBET比表面積である。

**【0039】**

このようにして形成された担体表面には、VIII族金属が担持され、触媒化される。

**【0040】**

VIII族金属は、金属状態で担持されていても良いし、酸化物等の金属化合物の状態で担持されていてもよい。

**【0041】**

VIII族金属としては、ロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru) およびイリジウム (Ir) のグループから選択された少なくとも1種が用いられる。これらの中では、特に、ロジウム (Rh) を用いるのが好適である。

## 【0042】

担体に担持されるVIII族金属の担持量は、担体の単位重量に対し100～5000重量ppm、好ましくは500～5000重量ppm、より好ましくは700～3000重量ppmとされる。この値が、100重量ppm未満となると、反応速度が低下し、原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる傾向がある。また、5000重量ppmを超えても、反応性の向上はないので、VIII族金属の担持量の有効利用の観点から通常5000重量ppm以下の担持量が好ましい。

## 【0043】

このような担持量を別の形で表現すると、VIII族金属の担持量は、担体の単位表面積に対し $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/ $m^2$ の範囲とされる。

## 【0044】

VIII族金属の担持は、常法に従って調製することができる。その中での好ましい調製法の一つに含浸法がある。この含浸法により上記のごとく所定の触媒を調製するには、触媒金属を含む溶液に担体を浸漬した後、その金属酸化物担体を水溶液から分離し、次いで乾燥し、焼成する。

## 【0045】

また、担体に、比表面積分の金属塩溶液を少量ずつ滴下あるいはスプレー噴霧等の方法で加え、担体表面を均一に濡れた状態にした後、乾燥、焼成する方法（incipient-wetness法）も有効である。

## 【0046】

これらの方法の場合、その触媒金属塩として水溶性塩が用いられる。このような水溶性塩には、硝酸塩、塩化物等の無機酸塩や、酢酸塩やシュウ酸塩等の有機酸塩が包含される。また、金属のアセチルアセトナト塩等をアセトン等の有機溶媒に溶解し、担体に含浸させてもよい。触媒金属塩を水溶液として含浸させた担体の乾燥温度は100～200℃、好ましくは100～150℃である。また、有機溶媒を用いて含浸した場合には、その溶媒の沸点より50～100℃高温で乾燥するのがよい。乾燥物の焼成温度および焼成時間は、得られる触媒に応じて適宜選定される。一般的には、300～1300℃の範囲の焼成温度が用いられる。

## 【0047】

用いられる触媒の形態は、粉末状、顆粒状、球形状、円柱状、円筒状等の各種の形状とされる。その形状は使用される触媒床の方式に応じて適宜選定すればよい。

## 【0048】

次いで、上述してきた合成ガス製造用触媒を用いた合成ガスの製造方法について説明する。

## 【0049】

合成ガスの製造方法

本発明における合成ガスの製造方法は、上述してきたような合成ガス製造用触媒を例えば反応管などの反応容器に充填（触媒層の形成）し、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを反応容器の入口から供給するとともに、反応容器内部で原料ガスを合成ガス製造用触媒に接触させながら不完全酸化させ、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガス（反応管出口から取り出される）を製造する方法である。

## 【0050】

炭素数1～5の炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等が好適例として例示でき、また、メタンを主成分とする天然ガスも好ましく用いられる。アルコール類、エーテル類、エステル類などの含酸素化合物も利用することができる。

## 【0051】

酸素源としては、酸素や、空気、酸素富化空気が用いられる。

また、原料ガスには希釈ガスとしてアルゴン等の不活性ガスを含有させてもよい。

## 【0052】

原料である炭化水素由来の炭素モル数をCで表わしたとき、原料ガス中のO<sub>2</sub>/C（モ

ル比) は、0.3~0.6、好ましくは、0.4~0.6の範囲内とされる。この値が、0.3未満となると、原料転化率が低くなるという不都合が生じ、また、この値が0.6を超えると、完全酸化が促進されて合成ガスの収率が低下するという不都合が生じる。原料にアルコール、エーテル、エステルを用いる場合は、触媒層に導入されるトータルガス中の酸素原子数をO<sub>2</sub>に換算した上で上述の条件を満たすように原料ガス、酸素含有ガスの供給量を調整すればよい。

#### 【0053】

合成ガス製造用触媒が充填された触媒層の入口と出口のガス温度は、原料ガスの予熱に必要なエネルギーと反応速度に起因する原料転化率を考慮して、経済的な温度が選ばれるが、おおよそ入口側が100~500℃(好ましくは、200~500℃、より好ましくは200~400℃)、出口側が600~1200℃(好ましくは、600~900℃、より好ましくは600~800℃)の範囲とされる。入口側の温度が100℃未満であると、混入するスチームが液化する懸念があり、入口側の温度が500℃を超えると、メタンと酸素の自然着火が起こる可能性がある。出口側温度が600℃未満となるとメタンの転化率が低くなるため経済的に好ましくなく、出口温度が1200℃を超えると予備加熱のためのエネルギー消費が大きくなり、これも経済的に好ましくない。

#### 【0054】

また、触媒層の入口のガス圧力は、高圧であるほど反応器を含めた装置サイズが小さくなるものの、より耐圧の高い機器が必要となることを考慮して、経済的観点から設定されるが、通常、0.1MPa~10MPa、好ましくは0.5MPa~7MPa、より好ましくは0.5MPa~5MPaの範囲内に設定される。

#### 【0055】

また、触媒層が占める体積V (m<sup>3</sup>) を原料ガス流量 (m<sup>3</sup>/sec) で除した値、すなわち接触時間τ (sec) は、5×10<sup>-4</sup>~3×10<sup>-2</sup> (sec)、好ましくは1×10<sup>-3</sup>~2×10<sup>-2</sup> (sec)、より好ましくは3×10<sup>-3</sup>~1×10<sup>-2</sup> (sec) とされる。この値が5×10<sup>-4</sup> (sec) 未満となると、原料炭化水素のすり抜けによって転化率が低下するという不都合が生じ、また、この値が3×10<sup>-2</sup> (sec) を超えると、生成した合成ガスがスチームリフォーミングの逆反応 (CO+3H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O) や炭酸ガスリフォーミングの逆反応 (2CO+2H<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) によって消費されるために原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる。

#### 【0056】

本発明の触媒を用いる製造方法においては、固定床方式、流動床方式、懸濁床方式、移動床方式等の各種の触媒方式で実施され得るが、好ましくは、固定床方式である。

#### 【0057】

本発明の製造方法においては、上記本願所定の合成ガス製造用触媒を用い、かつ製造条件を上記のごとく設定しているので、合成ガス製造の反応系を直接的部分酸化反応系、すなわち、下記式(1)で示される直接的な反応系(約30kJ/molの発熱)で行うことができる。

#### 【0058】



#### 【0059】

上記反応式より、メタノール、FT合成、DME原料となるH<sub>2</sub>/COモル比=2付近の合成ガスが、生成ガスからの水素などのガス分離を行なうことなく直接合成できようになる。

#### 【実施例】

#### 【0060】

以下、具体的実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

焼成後の組成が表1の実施例1~6、比較例1~15に示した担体成分の組成値になるように水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>·2.8H<sub>2</sub>O)、水酸化セリウム (Ce(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の粉末を秤量し、さらに3.5wt

%のカーボン粉末を加えて均一になるよう乳鉢で混合した。

【0061】

得られた粉末混合物をおよそ  $3 \text{ ton/cm}^2$  の圧力で直径  $2 \text{ cm}$  のディスクに圧縮成型したのち、空気雰囲気下  $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$  で  $6 \text{ hr}$  焼成した。

【0062】

焼成した担体を破碎、篩い分けして  $0.8 \text{ mm} \sim 1.1 \text{ mm}$  の画分を得た。得られた担体の給水率を予め求めておき、酢酸ロジウムを溶解させた水溶液をそれぞれの担体の給水率相当含浸させた。このとき、水溶液中の酢酸ロジウム濃度は2次焼成後の担体中のロジウム濃度が2000重量ppm（実施例1～4、比較例1～16）、10000重量ppm（実施例5）、700重量ppm（実施例6）となるような濃度にそれぞれ調製した。

【0063】

ロジウム水溶液を含浸させた担体は空気雰囲気下  $50^\circ\text{C}$  で16時間乾燥させた後、空気雰囲気下  $950^\circ\text{C}$  で3時間、2次焼成した。

【0064】

2次焼成した触媒  $0.84 \text{ ml}$  を環状電気炉内に設置した内径  $16 \text{ mm}$  の反応管に充填した。反応管中央には熱電対保護管を設置し触媒層前後の温度を測定した。触媒を予め  $950^\circ\text{C}$  で1時間水素還元した後、 $\text{O}_2:\text{CH}_4:\text{Ar}=15:30:55$ （モル%）からなる原料ガスを、圧力  $0.1 \text{ MPa}$ 、 $\text{GHSV}=400,000 (\text{l/hr})$ （接触時間 =  $9 \text{ ms}$ ）の条件で供給した。触媒層出口のガス温度を  $650 \pm 2^\circ\text{C}$  として合成ガスの製造試験を継続した。約10時間の試験期間中、生成ガス組成は一定であった。生成ガスの流出量およびメタン、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  組成のガスクロマトグラフィーによる分析値から、以下に定義されるメタン転化率、 $\text{H}_2$  選択率、 $\text{CO}$  選択率を求めた。

【0065】

メタン転化率 =  $(\text{メタン流入量} [\text{mol/hr}] - \text{メタン流出量} [\text{mol/hr}]) / (\text{メタン流入量} [\text{mol/hr}])$

【0066】

水素選択率 =  $(\text{水素流出量} [\text{mol/hr}] \times 0.5) / (\text{メタン流入量} [\text{mol/hr}] - \text{メタン流出量} [\text{mol/hr}])$

【0067】

$\text{CO}$  選択率 =  $(\text{CO流出量} [\text{mol/hr}]) / (\text{メタン流入量} [\text{mol/hr}] - \text{メタン流出量} [\text{mol/hr}])$

【0068】

さらに、試験終了後の触媒の炭素含有量を測定し、その増加速度（カーボン析出速度）をそれぞれ求めた。

実験結果を下記表1に示した。

【0069】

【表 1】

表 1

サンプル No.	担体成分 wt% ( ( ) 内の数値の単位は mol/100g )					活性 金属 Rh (ppm)	第 2 成分/ 第 1 成分 (mol/mol)	第 3 成分/ 第 1 成分 (mol/mol)	メタン 転化率 (%)	H <sub>2</sub> 選択率 (%)	CO 選択率 (%)	使用済み触媒の カーボン増加量 (wt%)
	MgO	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
実施例 1	33 (0.819)	33 (0.268)	33 (0.192)	-	-	2000	0.234	0.327	79.9	91.1	91.2	0.005
実施例 2	40 (0.993)	40 (0.325)	20 (0.116)	-	-	2000	0.117	0.327	79.5	90.2	90.7	0.003
実施例 3	35 (0.863)	50 (0.406)	15 (0.087)	-	-	2000	0.100	0.467	79.0	91.2	91.4	0.003
実施例 4	-	33 (0.268)	33 (0.192)	33 (0.588)	-	2000	0.326	0.455	78.8	90.5	91.5	0.004
実施例 5	33 (0.819)	33 (0.268)	33 (0.192)	-	-	10000	0.234	0.327	80.0	91.2	91.5	0.006
実施例 6	33 (0.819)	33 (0.268)	33 (0.192)	-	-	700	0.234	0.327	80.0	91.2	91.5	0.002
比較例 1	62 (1.538)	33 (0.268)	5 (0.029)	-	-	2000	0.019	0.174	69.5	89.9	91.1	0.005
比較例 2	33 (0.819)	10 (0.081)	57 (0.331)	-	-	2000	0.404	0.099	76.3	89.9	89.6	0.003
比較例 3	50 (1.241)	5 (0.041)	45 (0.261)	-	-	2000	0.211	0.033	79.0	88.5	89.0	0.006
比較例 4	15 (0.372)	70 (0.568)	15 (0.087)	-	-	2000	0.234	1.527	74.4	86.2	91.2	0.053
比較例 5	-	100 (0.812)	-	-	-	2000	-	-	60.6	85.0	93.8	0.215
比較例 6	10 (0.248)	90 (0.731)	-	-	-	2000	-	2.944	72.6	87.1	90.2	0.139

【0070】

【表 2】

サンプル No.	担体成分 wt% ( ( ) 内の数値の単位は mol/100g )					活性 金属 Rh (ppm)	第 2 成分/ 第 1 成分 (mol/mol)	第 3 成分/ 第 1 成分 (mol/mol)	メタン 転化率 (%)	H <sub>2</sub> 選択率 (%)	CO 選択率 (%)	使用済み触媒の カーボン増加量 (wt%)
	MgO	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
比較例 7	50 (1.241)	50 (0.406)	-	-	-	2000	-	0.327	68.8	93.8	92.0	0.019
比較例 8	90 (2.233)	10 (0.081)	-	-	-	2000	-	0.036	69.2	91.1	90.6	0.011
比較例 9	100 (2.481)	-	-	-	-	2000	-	-	71.9	91.1	89.5	0.008
比較例 10	-	-	100 (0.581)	-	-	2000	-	-	64.4	79.6	84.1	0.006
比較例 11	10 (0.248)	-	90 (0.523)	-	-	2000	2.107	-	77.9	90.6	89.2	0.007
比較例 12	50 (1.241)	-	50 (0.291)	-	-	2000	0.234	-	79.2	90.2	89.4	0.007
比較例 13	70 (1.737)	-	30 (0.174)	-	-	2000	0.100	-	77.0	88.0	89.1	0.007
比較例 14	90 (2.233)	-	10 (0.058)	-	-	2000	0.026	-	76.5	89.8	87.6	0.008
比較例 15	-	50 (0.406)	50 (0.291)	-	-	2000	-	-	65.2	84.5	90.0	0.005
比較例 16	-	-	-	-	100 (0.98)	2000	-	-	75.0	84.1	90.7	0.099

表 1 (続き)

【0071】

表 1 に示される結果より、本発明の所定の 3 成分を含む担体を用いた触媒は、高い転化率、高い選択率、および優れたカーボン析出耐性（カーボン増加量が少ない）を有していることが分かる（実施例 1～実施例 6）。

【0072】

また、比較例 1～比較例 4 のデータから分かるように、担体中の第 2 成分の第 1 成分に対するモル比および第 3 成分の第 1 成分に対するモル比がそれぞれ 0.02～0.40 の範囲および 0.04～1.5 の範囲を外れた場合には転化率や選択率が低下することが分かる。

**【0073】**

また、比較例 5～比較例 9 のデータから分かるように、第 1 の成分 ( $\text{MgO}$ ) への第 3 の成分 ( $\text{ZrO}_2$ ) の添加は、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  の選択率の向上に寄与する傾向があるものの、メタン転化率やカーボン析出耐性は十分に満足いくものではない。第 1 の成分 ( $\text{MgO}$ ) との関係において、第 3 の成分 ( $\text{ZrO}_2$ ) の添加は炭素析出を促進させている。

**【0074】**

また、比較例 10～比較例 14 のデータから分かるように、第 1 の成分 ( $\text{MgO}$ ) への第 2 の成分 ( $\text{CeO}_2$ ) の添加は、メタン転化の向上に寄与する傾向があるものの、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  の選択率がやや劣り、カーボン析出耐性も十分とは言えない。

**【0075】**

また、第 2 の成分 ( $\text{CeO}_2$ ) と第 3 の成分 ( $\text{ZrO}_2$ ) で調製された担体を用いた場合 (比較例 15) 転化率が大きく劣ることがわかる。

**【0076】**

また、部分酸化用触媒の担体として従来から使用されている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体を用いた場合 (比較例 16) では、メタン転化率および  $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  の選択率が十分でないばかりか、カーボン析出耐性が低く、カーボン析出量が多い。

**【0077】**

以上の実験結果より、本願発明の実施例触媒は、極めて優れた性能を有することがわかる。さらに、いずれの実施例もガス温度は  $650^\circ\text{C}$  程度で高い転化率を得ている。これは  $650^\circ\text{C}$  でのリフォーミング平衡値 66% を超えるものであり、ATR 法に代表される従来の酸化改質法と比べて、本発明の製造方法は、より高い熱効率が得られていることがわかる。

**【産業上の利用可能性】****【0078】**

天然ガスのような炭素数 1～5 の炭化水素ガスを原料とし、 $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  とを主成分とする合成ガスを製造する合成ガス製造プロセスに利用できる。特に、GTL 向け等の大規模合成ガス製造に適したプロセスの実現が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応装置の大幅なコンパクト化とエネルギー効率の向上を実現可能とする新規な合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、担体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み、第1の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物であり、第2の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物であり、第3の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質から構成される。

【選択図】 なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-278759
受付番号	50401627687
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 9月30日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003285
【住所又は居所】	神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
【氏名又は名称】	千代田化工建設株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100098006
【住所又は居所】	東京都千代田区神田富山町28番地2 松井ビル 4階 米田・皿田合同特許事務所
【氏名又は名称】	皿田 秀夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100095463
【住所又は居所】	東京都千代田区神田富山町28番地2 松井ビル 4階 米田・皿田合同特許事務所
【氏名又は名称】	米田 潤三

特願 2 0 0 4 - 2 7 8 7 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 8 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央 2 丁目 1 2 番 1 号

氏 名

千代田化工建設株式会社